

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 1 年 6 月 2 5 日

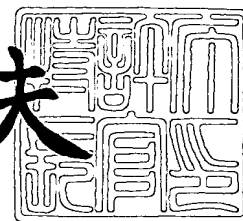
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 1 - 1 9 1 8 9 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 1 9 1 8 9 3]

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司

2 0 0 3 年 8 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 7 8 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07207

【提出日】 平成13年 6月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 20/20
F25B 17/08

【発明の名称】 水蒸気吸着材および吸着ヒートポンプ

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 垣内 博行

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 山崎 正典

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 武脇 隆彦

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 宅見 英昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 正野 寛治

【代理人】**【識別番号】** 100103997**【弁理士】****【氏名又は名称】** 長谷川 暁司**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 035035**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水蒸気吸着材および吸着ヒートポンプ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 骨格構造にアルミニウム、リンおよびケイ素を含み、 ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルにおいて -89 ppm のピークが最大であるゼオライトを含有することを特徴とする水蒸気吸着材。

【請求項 2】 ゼオライトが、 ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルにおいて -70 ppm ~ -92 ppm の信号強度の積分強度面積が -70 ppm ~ -123 ppm の信号強度の積分強度面積の 25% 以上である請求項 1 に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 3】 ゼオライト中の、アルミニウム、リンおよびケイ素の原子の存在割合が下記式 (1)、(2) および (3)

$$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (1)$$

(式中、 x は骨格構造のアルミニウム、リン、およびケイ素の合計に対するケイ素のモル比を示す)

$$0.3 \leq y \leq 0.6 \quad \dots (2)$$

(式中、 y は骨格構造のアルミニウム、リン、およびケイ素の合計に対するアルミニウムのモル比を示す)

$$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

(式中、 z は骨格構造のアルミニウム、リン、およびケイ素の合計に対するリンのモル比を示す)

を満足するものである請求項 1 または 2 に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 4】 ゼオライトが、International Zeolite Association (IZA) が定めるコードにおいて CHA で示される構造を有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 5】 ゼオライトが、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 以上、0.30 以下の範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上の相対蒸気圧域を有するものである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 6】 ゼオライトが、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 での水蒸気吸着量が 0.10 g/g 以下のものである請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 7】 ゼオライトの含有量が、水蒸気吸着材全体の 60 重量%以上である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 8】 吸着ヒートポンプ用の吸着材として用いられる請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の水蒸気吸着材。

【請求項 9】 吸着質、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部、および該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部を備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が請求項 1～7 に記載の水蒸気吸着材である吸着ヒートポンプ。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の吸着ヒートポンプを運転する際に、冷却水温度の平衡蒸気圧を、吸着材から吸着質を脱着するのに利用する熱源温度の平衡蒸気圧で除すことで決定される脱着側相対蒸気圧 ϕ_1 を 0.05 以上、および生成される冷熱温度の平衡蒸気圧を冷却水温度の平衡蒸気圧で除すことで決定される吸着側相対蒸気圧 ϕ_2 を 0.30 以下で操作することを特徴とする吸着ヒートポンプの運転方法。

【請求項 11】 請求項 9 に記載の吸着ヒートポンプを車両室内の空調に使用する車両用空調装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゼオライトを含む水蒸気吸着材およびこの水蒸気吸着材を用いた吸着ヒートポンプ、該ヒートポンプを用いた車両用空調装置等に関する。

【0002】

【従来の技術】

吸着ヒートポンプや除湿空調装置においては、吸着質、例えば水を吸着した吸着材を再生するために、吸着材を加熱して吸着質を脱着させ、乾燥した吸着材を吸着質の吸着に使用する温度に冷却して再度吸着質の吸着に使用する。

比較的高温（120℃以上）の排熱、温熱を、吸着材の再生熱源として利用する吸収式ヒートポンプが既に実用化されている。しかし一般にコジェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水や太陽熱などによって得られる熱は100℃以下と比較的低温であるため、現在実用化されている吸収式ヒートポンプの駆動熱源としては利用できず、100℃以下、更には60℃～80℃の低温排熱の有効利用が求められていた。

【0003】

吸着ヒートポンプの動作原理は同じでも利用可能な熱源温度によって吸着材に求められる吸着特性が大きく異なる。例えば、高温側の熱源として用いられるガスエンジンコジェネレーションや固体高分子型燃料電池の排熱温度は60℃～80℃であり、自動車エンジンの冷却水の温度は85℃～90℃である。そして冷却側の熱源温度も装置の設置場所によって異なる。例えば自動車の場合はラジエーターで得られる温度であり、ビルや住宅などでは水冷塔や河川水などの温度である。つまり、吸着ヒートポンプの操作温度範囲は、ビルなどに設置する場合には低温側が25℃～35℃、高温側が60℃～80℃、自動車などに設置する場合には低温側が30℃～40℃、高温側が85℃～90℃程度である。このような低温排熱を有効利用するために、低温側熱源と高温側熱源の温度差が小さくても駆動できる装置が望まれている。

【0004】

吸着材の周囲が比較的高い温度でも装置が十分に作動するためには、吸着質を低相対蒸気圧で吸着させる必要があり、また使用する吸着材を少量にして装置を小型化するためには吸着材の吸脱着量が多い必要がある。そして吸着質の脱着（吸着材の再生）に低温の熱源を利用するためには脱着温度が低い必要がある。すなわち吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置に用いる吸着材として（1）吸着質を低い相対蒸気圧で吸着し（高温で吸着可能）、（2）吸脱着量が多く、（3）吸着質を高い相対蒸気圧で脱着（低温で脱着可能）する吸着材が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は水蒸気を低相対蒸気圧域で吸脱着する吸着材および該吸着材を用いた

効率の良い吸着ヒートポンプの提供を目的となされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、吸着ヒートポンプなどの吸着質の吸脱着を装置の駆動源とする装置に適した水蒸気吸着材を見いだした。

すなわち本発明の要旨は、骨格構造にアルミニウム、リンおよびケイ素を含み、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルにおいて -89 ppm のピークが最大であるゼオライトを含有することを特徴とする水蒸気吸着材、該水蒸気吸着材を用いる吸着ヒートポンプおよびその運転方法、ならびに該吸着ヒートポンプを用いる車両用空調装置に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の吸着ヒートポンプの動作原理等について説明する。

吸着ヒートポンプの操作蒸気圧範囲は、高温熱源温度 T_{high} 、低温熱源温度 T_{low1} 、低温熱源温度 T_{low2} および冷熱生成温度 T_{cool} から求められる脱着側相対蒸気圧 ϕ_1 と吸着側相対蒸気圧 ϕ_2 によって決定される。

【0008】

ϕ_1 および ϕ_2 は次式(a)および(b)

脱着側相対蒸気圧 $\phi_1 = \text{平衡蒸気圧}(T_{\text{low1}}) / \text{平衡蒸気圧}(T_{\text{high}})$
… (a)

吸着側相対蒸気圧 $\phi_2 = \text{平衡蒸気圧}(T_{\text{cool}}) / \text{平衡蒸気圧}(T_{\text{low2}})$
… (b)

により算出でき、 ϕ_1 と ϕ_2 との間が操作可能な相対蒸気圧範囲である。

【0009】

ここで、高温熱源温度 T_{high} は吸着材から吸着質を脱着して吸着材を再生する際に加熱する熱媒の温度を、低温熱源温度 T_{low1} は凝縮部の吸着質の温度を、低温熱源温度 T_{low2} は再生後の吸着材を吸着に共する際に冷却する熱媒の温度を、冷熱生成温度 T_{cool} は蒸発部の吸着質の温度、すなわち生成し

た冷熱の温度を意味する。平衡蒸気圧は吸着質の平衡蒸気圧曲線を用いて、温度から求めることができる。

【0010】

以下、吸着質が水である場合の操作蒸気圧範囲を例示する。高温熱源温度 T_{high} が 80°C 、低温熱源温度 T_{low} が 30°C 、冷熱生成温度 T_{cool} が 10°C の場合、操作蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.09 \sim 0.29$ である。同様に高温熱源温度が 60°C の場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.21 \sim 0.29$ である。また、自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合については特開 2000-140625 号公報に詳細に記載されている。この報告を基に推算すると、高温熱源温度約 90°C 、低温熱源温度 30°C である。この場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.06 \sim 0.29$ である。

【0011】

以上より、ガスエンジンコージェネレーション、固体高分子型燃料電池または自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.05 \sim 0.30$ 、さらに限定すれば $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.06 \sim 0.29$ となると考えられる。つまり、加熱によって相対水蒸気圧を下げて吸着材を再生する際に、相対水蒸気圧が 0.05 、好ましくは 0.06 以上の範囲で脱着が完了しなければならない。一方、吸着という点では、相対蒸気圧 0.30 、好ましくは 0.29 以下の範囲で十分な吸着量が得られなければならない。つまり、この操作湿度範囲の中で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。したがって、相対蒸気圧の下限が 0.05 、好ましくは 0.06 、上限が 0.30 、好ましくは 0.29 の範囲、すなわち相対蒸気圧の範囲はこれら下限と上限の組み合わせから選ばれ、好ましくは $0.05 \sim 0.30$ 、より好ましくは $0.06 \sim 0.29$ の範囲において吸着量が大きく変化する材料が適当である。

【0012】

例えば、吸着ヒートポンプにより、 5.0 kW ($=18,000\text{ kJ}$) の冷房能力を得る場合について想定する。ここで、 5.0 kW は木造南向き和室 16 畳程度、または一般的な自動車のエアコンに使用されるエアコンの冷房能力である。

。水の蒸発潜熱量は約 2500 kJ/kg であり、吸脱着の切り替えサイクルを 10 分 (6 回/時間) とすると、吸着量が 0.18 g/g である場合、吸着材は 6.7 kg 必要となる。吸着材必要量 $X \text{ kg} = 18000 \text{ kJ} / (2500 \text{ kJ} \times 0.18 \text{ kg/kg} \times 6 \text{ 回/h r}) = 6.7 \text{ kg}$ 。同様に吸着量が 0.15 g/g であると 8 kg 必要となる。また、切り替えサイクルが 6 分 (10 回/時間) となると 0.18 g/g である場合 4.0 kg 、 0.15 g/g である場合 4.8 kg となる。吸着量が多い程良いが、車両、例えば自動車などの吸着ヒートポンプの大きさが限られたものに搭載するには吸着材の重量および容積は少ない程良い。この相反する要求を両立させるためには吸着量を増すことが必要であり、吸着量が 0.18 g/g 以上、さらには 0.20 g/g 以上の吸着材が好ましいと考えられる。

【0013】

吸着ヒートポンプは、吸着材が吸着質を吸脱着する能力を駆動源として利用している。吸着ヒートポンプにおいては吸着質である吸着質として、水、エタノールおよびアセトンなどが使用できるが、中でも安全性、価格、蒸発潜熱の大きさから、水が最も好ましい。吸着質は蒸気として吸着材に吸着されるが、吸着材は、狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きいと、同じ条件で同等の吸着量を得るために必要な吸着材の量を減らし、冷却熱源と加熱熱源の温度差が小さくても吸着ヒートポンプを駆動できるからである。

【0014】

本発明の水蒸気吸着材はゼオライトを含有する水蒸気吸着材であって、該ゼオライトに一つの特徴を有するものである。水蒸気吸着材は、直接大気中の水蒸気を吸着する除湿器、デシカント空調装置、調湿建材などに用いられ、また、吸着ヒートポンプのように真空中で水蒸気しか存在しない環境で吸着材として使用される。

【0015】

本発明の水蒸気吸着材に含まれるゼオライト (以下これを「本発明のゼオライト」ということがある) に関して以下詳細に説明する。

本発明のゼオライトは、骨格構造にアルミニウム、リンおよびケイ素を含むゼオライトであって、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルにおいて -89 ppm に最大ピークを有する。本発明において -89 ppm に最大ピークを有するとは、テトラメチルシランを 0 ppm 標準とし、最大ピークが $-89 \pm 2\text{ ppm}$ にある事を意味する。また、本発明のゼオライトは ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルにおいて $-70\text{ ppm} \sim -92\text{ ppm}$ の信号強度の積分強度面積が $-70\text{ ppm} \sim -123\text{ ppm}$ の信号強度の積分強度面積の25%以上のものが好ましく、35%以上のものがより好ましく、45%以上のものがさらに好ましい。

【0016】

なお、本発明における ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルは、テトラメチルシランを標準物質として、調製後1週間以上室内条件で保管した検体を以下の条件で測定したものである。

装置: Chemagetic CMX-400

プローブ: 7.5mmMASプローブ

共鳴周波数: 79.445MHz

パルス幅: 5.0マイクロ秒

パルス系列: シングルパルス

待ち時間: 60秒

回転数: 4000rpm

ゼオライトの ^{29}Si -MAS-NMRのスペクトルは、ゼオライト中の Si の結合状態についての情報を与え、ピーク位置やピークの分布により Si 結合状態を知ることができる。

【0017】

本発明のゼオライトにおいて、アルミニウム、リンおよびケイ素の原子の存在割合は下記式(1)、(2)および(3)

$$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (1)$$

(式中、 x は骨格構造のアルミニウムとリンとケイ素の合計に対するケイ素のモル比を示す)

$$0.3 \leq y \leq 0.6 \quad \dots (2)$$

(式中、 y は骨格構造のアルミニウムとリンとケイ素の合計に対するアルミニウムのモル比を示す)

$$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

(式中、 z は骨格構造のアルミニウムとリンとケイ素の合計に対するリンのモル比を示す)

を満足するものが好ましい。

ゼオライト中の上記原子の存在割合のなかでケイ素の存在割合が、下記式 (4)

$$0.003 \leq x \leq 0.25 \quad \dots (4)$$

(式中、 x は上記と同義である)

を満足するものがより好ましく、下記式 (5)

$$0.005 \leq x \leq 0.2 \quad \dots (5)$$

(式中、 x は上記と同義である)

を満足するものが最も好ましい。

【0018】

上記の原子割合は元素分析により決定することができる。元素分析値は試料を塩酸水溶液で加熱溶解させ、ICP分析により求める。

ここで、本発明のゼオライトは天然のゼオライトでも人工のゼオライトでもよく、例えば人工のゼオライトでは International Zeolite Association (IZA) の規定によるアルミノシリケート類、アルミノフォスフェート類などが含まれる。

【0019】

しかし、アルミノフォスフェート類であってもケイ素を含まないアルミノフォスフェート ($AlPO_n$) は疎水的な吸着特性を示すため本発明の吸着材としては適当でない。アルミノフォスフェート類を本発明の吸着材として好適に使用するためには親水性の付与のためにアルミニウム、リンの一部をケイ素に置換する。このとき、ケイ素は骨格内のアルミニウムと置換されても、リンと置換されても、アルミニウムとリンの両方と置換されても良い。

【0020】

本発明のゼオライトの構造は、International Zeolite

Association (IZA) が定めるコードで示すと、通常AEI、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、CHA、DFO、ERI、FAU、GIS、LEV、LTA、VFIであり、AEI、GIS、CHA、VFI、AFS、LTA、FAU、AFYが好ましく、CHAが最も好ましい。

【0021】

ゼオライトの構造は粉末XRD（粉末X線回折）によりXRDパターンを測定し、Collection Of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites (1996, ELSEVIER) に記載されたXRDパターンと比較して決定する。

また、IZAのAtlas Of Zeolite Structure Types (1996, ELSEVIER) に構造とフレームワーク密度の関係が記載されており、構造からフレームワーク密度を知ることができる。

【0022】

本発明のゼオライトのフレームワーク密度は、 $10.0\text{ T}/1000\text{ A}^3$ 以上 $16.0\text{ T}/1000\text{ A}^3$ 以下、好ましくは $10.0\text{ T}/1000\text{ A}^3$ 以上 $15.0\text{ T}/1000\text{ A}^3$ 以下である。

本発明のゼオライトとしては、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 $0.05 \sim 0.30$ の範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化したときに、水の吸着量が 0.18 g/g 以上変化するゼオライトであって、 0.20 g/g 以上変化するゼオライトが好ましい。また、相対蒸気圧 $0.05 \sim 0.20$ の範囲で水の吸着量が 0.18 g/g 以上変化するゼオライトが更に好ましく、 0.20 g/g 以上変化するゼオライトが最も好ましい。そして、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 での吸着量は、通常 0.10 g/g 以下であって、 0.07 g/g 以下が好ましく、 0.05 g/g 以下が最も好ましい。

【0023】

なお、本発明における水蒸気吸着材の水蒸気吸着等温線の測定は、以下の条件で行う。

吸着等温線測定装置：ベルソープ18（日本ベル（株））

空気高温槽温度： 50°C

吸着温度: 25℃

初期導入圧力: 3.0 torr

導入圧力設定点数: 0

飽和蒸気圧: 23.76 mmHg

平衡時間: 500 秒

前処理: 200℃、5時間真空引き

本発明のゼオライトは上記した特性を有する限りその製造方法は特に限定されないが、例えば特公平4-37007号公報、特公平5-21844号公報、特公平5-51533号公報、米国特許第4440871号公報等に記載の方法に準じて以下の方法により製造することができる。

【0024】

まず、アルミニウム源、シリカ源、リン酸源およびテンプレートを混合して水性ゲルを調合する。

アルミニウム源としては、擬ベーマイト、アルミニウムイソプロポキシド、水酸化アルミニウム、アルミナゾル、アルミン酸ナトリウムなどが用いられる。

シリカ源としては、fumedシリカ、シリカゾル、コロイダルシリカ、水ガラス、ケイ酸エチル、ケイ酸メチルなどが用いられる。

【0025】

リン酸源としてはリン酸が用いられる。また、リン酸アルミニウムを用いる事もできる。

テンプレートとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩、モルホリン、ジ-n-プロピルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、シクロヘキシルアミン、2-メチルピリジン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、コリン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、N-メチルシクロヘキシルアミン、3-

メチルピリジン、4-メチルピリジン、キヌクリジン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタンイオン、ジ-n-ブチルアミン、ネオペンチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、エチレンジアミン、ピロリジン、2-イミダゾリドン、ジ-イソプロピル-エチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン等の1級アミン、2級アミン、3級アミン、ポリアミンが用いられる。

【0026】

アルミニウム源、シリカ源、リン酸源およびテンプレート混合順序は条件により異なるが、通常は、まず、リン酸源、アルミニウム源を混合し、これにシリカ源、テンプレートを混合する。こうして得られた混合物である水性ゲルの組成は、酸化物のモル比であらわして、 $0.02 < \text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 < 20$ 、 $0.02 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 20$ であり、好ましくは $0.04 < \text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 < 10$ 、 $0.04 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$ である。水性ゲルのpHは5から10、好ましくは6から9である。

【0027】

なお、水性ゲル中には、適宜上記以外の成分を共存させても良い。このような成分としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や塩、アルコール等の親水性有機溶媒があげられる。

水性ゲルを耐圧容器に入れ、自己発生圧下、または結晶化を阻害しない気体加圧下で、攪拌または静置状態で所定温度を保持する事により水熱合成する。

【0028】

水熱合成の条件は、通常 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ であり、好ましくは、 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ である。反応時間は通常5時間 \sim 30日であり、好ましくは10時間 \sim 15日である。

水熱合成後、生成物を分離し、水洗、乾燥し、焼成等の方法により、含有する有機物を除去し、ゼオライトを得る。

【0029】

かくして得られたゼオライトから上記特性を有するものを選択することにより本発明のゼオライトを得ることができる。

本発明のとくに好ましいゼオライトとして、例えば後記実施例に示すCHA構造のシリコアルミノフォスフェートである、ZYT-6やSAPO-34などが挙げられる。

【0030】

本発明の水蒸気吸着材に含まれるゼオライトは少ない相対蒸気圧で大きな吸着量変化を示すため、ゼオライト単独で、優れた水蒸気吸着材として利用できる。吸着ヒートポンプ、デシカント空調装置および除湿装置などの吸着材として用いる場合にはゼオライトを加工して吸着材を使用する用途に応じた所定の強度、粒子径、形状などの特性を有する水蒸気吸着材とすることができる。

【0031】

水蒸気吸着材として利用するためにゼオライトを加工する場合には、ゼオライトの吸着性能を低下させないように留意する必要があるが、一般的にはアルミナやシリカなどの無機バインダーを用いて成形する。

また、水蒸気吸着材に所望の水蒸気吸着特性を持たせるために、本発明のゼオライト以外にシリカゲル、メソポーラスシリカ、アルミナ、活性炭、粘土等を水蒸気吸着材に含ませてもよい。しかし低相対蒸気圧で良好な吸着特性を得るために、本発明の水蒸気吸着材の水蒸気吸着材に対するゼオライトの割合は通常60重量%以上であって、70重量%以上が好ましく、80重量%以上が更に好ましく、吸着特性の点からはゼオライトのみで水蒸気吸着材として用いるのが最も好ましい。

【0032】

本発明の水蒸気吸着材を水蒸気の吸着に用いると、低相対蒸気圧域で大きな水蒸気吸着量が得られ、効率よく水蒸気を吸着することができ、本発明の水蒸気吸着材は吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を代表とする、吸着質の吸脱着部を備えた従来公知の各種の空調装置の吸脱着部に使用できる。なお、該除湿空調装置はいわゆるデシカント空調装置と同義である。

【0033】

本発明の水蒸気吸着材は、従来のシリカゲルやゼオライトと比較して、低い相

対蒸気圧において吸着量がより多く変化するため、吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプの吸着材として好適に使用できる。

【0034】

また、狭い範囲の相対蒸気圧変化で大きな吸着量変化が得られることから、吸着ヒートポンプのなかでも装置の小型化が要求され吸着材の充填量が限られる吸着ヒートポンプ、例えば車両用空調装置等により好適に使用できる。

本発明の水蒸気吸着材を使用した吸着ヒートポンプを運転する際に、冷却水温度の平衡蒸気圧を、吸着材から吸着質を脱着するのに利用する熱源温度の平衡蒸気圧で除すことで決定される脱着側相対蒸気圧 ϕ_1 が 0.05 以上好ましくは 0.07 以上、生成される冷熱温度の平衡蒸気圧を冷却水温度の平衡蒸気圧で除すことで決定される吸着側相対蒸気圧 ϕ_2 が 0.30 以下、好ましくは 0.25 以下、さらに好ましくは 0.20 以下となる範囲で操作する。この範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上の相対蒸気圧域で吸着ヒートポンプを運転すると本吸着材は水蒸気を有効に吸着脱着する事ができ、吸着ヒートポンプとして効率的に機能する。なお、この範囲内において、水の吸着量変化が 1.18 g/g、好ましくは 0.20 g/g 以上得られれば、相対蒸気圧変化は 0.15 以下でよい。しかし、 ϕ_1 が 0.30 より大きくなるような条件で吸着ヒートポンプを運転すると本吸着材は水蒸気をほぼ吸着しきった状態であり、水蒸気を吸着脱着する事ができず、吸着ヒートポンプとして機能しなくなる。

【0035】

以下、本発明の吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置の作用について、具体的に説明するが、本発明の吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置はこれにより限定されるものではない。

本発明の吸着ヒートポンプの概念図の一例を図 5 に示す。図 5 に示す吸着ヒートポンプは、吸着質を吸脱着可能な吸着材と、吸着材が充填され吸着質の吸脱着により発生した熱を熱媒に伝達する吸脱着部である吸着塔 1 および 2 と、吸着質

の蒸発により得られた冷熱を外部へ取り出す蒸発器 4 と、吸着質の凝縮により得られた温熱を外部へ放出する凝縮器 5 から構成されている。なお、吸着ヒートポンプを操作する場合には運転に必要な吸脱着量を得られるように環境温度における吸着等温線から操作条件を求め、通常は装置を運転する上で最大の吸脱着量を得られるように決定する。

【0036】

図 5 に示すごとく、吸着材が充填された吸着塔 1 及び 2 は、吸着質配管 3 0 により相互に接続され、該吸着質配管 3 0 には制御バルブ 3 1 ～ 3 4 を設ける。ここで、吸着質は吸着質配管内で吸着質の蒸気または吸着質の液体及び蒸気との混合物として存在する。

吸着質配管 3 0 には蒸発器 4 及び凝縮器 5 が接続されている。吸着塔 1 及び 2 は蒸発器 4、凝縮器 5 の間に並列に接続されており、凝縮器 5 と蒸発器 4 の間には凝縮器にて凝縮された吸着質を蒸発器 4 に戻すための戻し配管 3 を設ける。なお、符号 4 1 は蒸発器 4 からの冷房出力となる冷水の入口、符号 5 1 は凝縮器 5 に対する冷却水の入口である。符号 4 2 及び 5 2 はそれぞれ冷水及び冷却水の出口である。また、冷水配管 4 1 及び 4 2 には、室内空間（空調空間）と熱交換するための室内機 3 0 0 と、冷水を循環するポンプ 3 0 1 が接続されている。

【0037】

また、吸着塔 1 には熱媒配管 1 1 が、吸着塔 2 には熱媒配管 2 1 がそれぞれ接続され、該熱媒配管 1 1 及び 2 1 には、それぞれ切り替えバルブ 1 1 5 及び 1 1 6 並びに 2 1 5 及び 2 1 6 が設けてある。また、熱媒配管 1 1 及び 2 1 はそれぞれ吸着塔 1 及び 2 内の吸着材を加熱または冷却するための加熱源または冷却源となる熱媒を流す。熱媒は、特に限定されず、吸着塔内の吸着材を有効に加熱・冷却できればよい。

【0038】

温水は切り替えバルブ 1 1 5、1 1 6、2 1 5、及び 2 1 6 の開閉により、入口 1 1 3 及び／又は 2 1 3 より導入され、各吸着塔 1 及び／又は 2 を通過し、出口 1 1 4 及び／又は 2 1 4 より導出される。冷却水も同様の切り替えバルブ 1 1 5、1 1 6、2 1 5、及び 2 1 6 の開閉により、入口 1 1 1 及び／又は 2 1 1 よ

り導入され、各吸着器 1 及び／又は 2 を通過し、出口 1 1 2 及び／又は 2 1 2 より導出される。また、熱媒配管 1 1 及び／又は 2 1 には、図示しないが外気と熱交換可能に配設された室外機、温水を発生する熱源、熱媒を循環するポンプが接続されている。熱源としては特に限定されず、例えば自動車エンジン、ガスエンジンやガスタービンなどのコジェネレーション機器および燃料電池などが挙げられ、また、自動車用として用いる時には、自動車エンジン、自動車用燃料電池が好ましい熱源の例として挙げられる。

【0039】

図 5 を用いて吸着式ヒートポンプの運転方法について説明する。第 1 行程では制御バルブ 3 1 及び 3 4 を閉鎖、制御バルブ 3 2 及び 3 3 を解放し、吸着塔 1 において再生工程を、吸着塔 2 において吸着工程を行う。また、切り替えバルブ 1 1 5、1 1 6、2 1 5、及び 2 1 6 を操作し、熱媒パイプ 1 1 には温水を、熱媒パイプ 2 1 には冷却水を流通させる。

【0040】

吸着塔 2 を冷却する際には冷却塔等の熱交換器によって外気、河川水等と熱交換して冷やされた冷却水を熱媒パイプ 2 1 を通して導入し、通常 30～40℃程度に冷却される。また、制御バルブ 3 2 の開操作により蒸発器 4 内の水は蒸発し、水蒸気となって吸着塔 2 に流れ込み、吸着材に吸着される。蒸発温度での飽和蒸気圧と吸着材温度（一般的には 20～50℃、好ましくは 20～45℃、更に好ましくは 30～40℃）に対応した吸着平衡圧との差により水蒸気移動が行われ、蒸発器 4 においては蒸発の気化熱に対応した冷熱、即ち冷房出力が得られる。吸着塔の冷却水の温度と蒸発器で生成する冷水温度との関係から吸着側相対蒸気圧 $\phi 2$ （ここで $\phi 2$ は、上記（b）のとおり、蒸発器で生成する冷水温度における吸着質の平衡蒸気圧を、吸着塔の冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 2$ は本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より大きくなるよう運転することが好ましい。 $\phi 2$ が本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より小さい場合には、吸着材の吸着能を有効に利用できず、運転効率が悪くなるからである。 $\phi 2$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 2$ における吸着量が

通常 0.20 以上、好ましくは 0.25 以上、より好ましくは 0.30 以上となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。

【0041】

再生工程にある吸着塔 1 は通常 40～100℃、好ましくは 50～98℃、更に好ましくは 60～95℃の温水により加熱され、前記温度範囲に対応した平衡蒸気圧になり、凝縮器 5 の凝縮温度 30～40℃（これは凝縮器を冷却している冷却水の温度に等しい）での飽和蒸気圧で凝縮される。吸着塔 1 から凝縮器 5 へ水蒸気が移動し、凝縮されて水となる。水は戻し配管 3 により蒸発器 4 へ戻される。凝縮器の冷却水の温度と温水の温度との関係から脱着側相対蒸気圧 $\phi 1$ （ここで $\phi 1$ は、上記（a）のとおり、凝縮器の冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧を、温水の温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 1$ は SAPO-34、ZYT-6 が急激に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より小さくなるよう運転することが好ましい。もし、 $\phi 1$ が SAPO-34、ZYT-6 が急激に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より大きいと、SAPO-34、ZYT-6 の優れた吸着量が有効に利用できないからである。 $\phi 1$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 1$ における吸着量が通常 0.10 以下、好ましくは 0.07 以下、より好ましくは 0.05 以下となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。なお、 $\phi 1$ における吸着質の吸着量と $\phi 2$ における吸着質の吸着量との差が、通常 0.18 g/g 以上、好ましくは 0.20 g/g 以上、さらに好ましくは 0.25 g/g 以上となるように運転する。以上が第 1 行程である。

【0042】

次の第 2 行程では、吸着塔 1 が吸着工程、吸着塔 2 が再生工程となるように、制御バルブ 31～34 及び切り替えバルブ 115、116、215、及び 216 を切り替えることで、同様に蒸発器 4 から冷熱、即ち冷房出力を得ることができる。以上の第 1 及び第 2 行程を順次切り替えることで吸着ヒートポンプの連続運転を行う。

【0043】

なお、ここでは 2 基の吸着塔を設置した場合の運転方法を説明したが、吸着材

が吸着した吸着質の脱着を適宜おこなうことにより、いずれかの吸着塔が吸着質を吸着できる状態を維持できれば吸着塔は何基設置してもよい。

【0044】

【実施例】

実施例 1

特公平 4-37007 号公報に記載されている方法に準じて、以下の方法により ZYT-6 を製造した。

水 18 g に 85%リン酸 15.4 g および擬ペーマイト (25%水含有、コンデア製) 9.2 g をゆっくりと加え、攪拌した。さらに水を 10 g 加え 1 時間攪拌し、これを A 液とした。A 液とは別に fumed シリカ (アエロジル 200) 4.1 g、モルホリン 11.6 g、水 15 g を混合した液を作り、これを A 液にゆっくりと加えた。さらにこれに水を 24 g 加え、3 時間攪拌した。

【0045】

得られた混合物をテフロン内筒の入った 200 cc のステンレス製オートクレープに仕込み、200℃で 24 時間静置で反応させた。反応後冷却して、デカンテーションにより上澄みを除いて沈殿物を回収した。得られた沈殿物を水で 3 回洗浄した後濾別し、120℃で乾燥した。これを空気気流下 550℃で 6 時間焼成してゼオライトを得た。

【0046】

このゼオライトを試薬瓶に入れ、室内で 1 週間保管した後、物性を測定した。

粉末 XRD を測定したところ、このゼオライトは CHA 型 (フレームワーク密度 = $14.6 \text{ T} / 1,000 \text{ \AA}^3$) の ZYT-6 であった。なお、フレームワーク密度は IZA の Atlas Of Zeolite Structure Types (1996, ELSEVIER) を参照して構造から決定した。また、試料を塩酸水溶液で加熱溶解させ、ICP 分析を行ったところ、骨格構造のアルミニウムとリンとケイ素の合計に対する各成分の構成割合 (モル比) は、ケイ素が 0.13、アルミニウムが 0.49 リンが 0.38 であった。

【0047】

ZYT-6 の 25℃における吸着等温線を図 1 に示す。図 1 から ZYT-6 は

相対蒸気圧 0.07 ~ 0.10 において急激に水蒸気を吸着しており、相対蒸気圧範囲 0.05 ~ 0.20 の吸着量変化量は 0.25 g/g であることがわかる。

。

ZYT-6 の ^{29}Si -MAS-NMR スペクトル測定チャートを図 2 に示す。
-95 ppm などにピークが見られるが、-89 ppm のピークが最大である。
-70 ppm ~ -92 ppm の信号強度の積分強度面積は -70 ~ -123 ppm の信号強度の積分強度面積の 57.7% であった。

実施例 2

米国特許第 4440871 号公報等に記載されている方法に準じて、以下の通り SAPO-34 を製造した。

【0048】

水 10.7 g にアルミニウムイソプロポキシド 6 g を加えて攪拌した後、85%リン酸 3.4 g を加えて 1 時間攪拌した。この溶液に fumed シリカ (アエロジル 200) 0.1 g を加えた後さらに 35% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) 水溶液 6.2 g を加え、3 時間攪拌した。この混合物をテフロン内筒入りの 200 cc ステンレス製オートクレーブに仕込み、200℃ で 48 時間反応させた。反応後、冷却し、遠心分離で生成物を分離、水洗し、120℃ で乾燥させた。これを空気気流下 550℃ 6 時間焼成して、ゼオライトを得た。

【0049】

このゼオライトを試薬瓶に入れ、室内で 1 週間保管した後、以下の測定を行った。

粉末 XRD で測定した結果、CHA 構造 (フレームワーク密度 = 14.6 T/1,000 Å³) の SAPO-34 であった。また、試料を塩酸水溶液で加熱溶解させ、ICP 分析を行ったところ、骨格構造のアルミニウムとリンとケイ素の合計に対する各成分の構成割合 (モル比) は、ケイ素が 0.03、アルミニウムが 0.49 リンが 0.48 であった。

【0050】

SAPO-34 の 25℃ における吸着等温線を図 1 に示す。図 1 から SAPO

−34もZYT-6と同様の吸着等温線を示し、相対蒸気圧0.07~0.10において急激に水蒸気を吸着しており、相対蒸気圧範囲0.05~0.20の吸着量変化量は0.25 g/gであった。

SAP0-34の ^{29}Si -MAS-NMR測定チャートを図3に示す。図3から−89 ppmに最大のピークが存在する事が判る。−70 ppm~−92 ppmの信号強度の積分強度面積は−70 ppm~−123 ppmの信号強度の積分強度面積の72.8%であった。

【0051】

【発明の効果】

吸着ヒートポンプ用の吸着材としては、一般的にシリカゲルと低シリカアルミナ比のゼオライトが用いられてきた。しかし、従来吸着ヒートポンプに利用されてきた吸着材は、比較的低温の熱源を吸着ヒートポンプの駆動源として利用するには吸脱着能力が不十分であった。

【0052】

例えば、吸着ヒートポンプ用のゼオライトの代表例として13Xの水蒸気吸着等温線を考えると、相対蒸気圧0.05以下で急激に吸着され、0.05より高い相対蒸気圧域ではゼオライトの水蒸気吸着量は変化しない。吸着剤を再生する際には、周囲の気体の相対湿度を低下させて一度吸着した水分を脱着して除くが、ゼオライト13Xに吸着された水を脱着するには相対蒸気圧を下げる必要があるため、150℃~200℃の熱源が必要であると言われている。一般にゼオライトは水の吸着能力に優れるが、一度吸着すると吸着質が脱着しづらく、再生に高温の熱源が必要という欠点がある。

【0053】

また最近では界面活性剤のミセル構造を鋳型として合成したメソポーラスモレキュラーシーブ(FSM-10など) (特開平9-178292号)や通称A1PO-5等の多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブ(特開平11-197439号)などのゼオライトも検討されている。メソポーラスモレキュラーシーブ(FSM-10)は相対蒸気圧0.20と0.35の範囲で吸着量差は0.25 g/gと大きく、有望な素材である(特開平9-178292号:図14

のグラフ 4 ; F S M - 1 0) 。しかし、本発明の吸着ヒートポンプの運転操作の一例である相対蒸気圧 0 . 0 5 ~ 0 . 3 0 の範囲では吸着量が小さい。その中でも吸着量変化が大きいのは相対蒸気圧 0 . 1 5 ~ 0 . 3 0 の範囲であるが、この時の吸着量差は 0 . 0 8 g / g であり、吸着ヒートポンプの性能は劣らざるを得ない。また、繰り返し使用すると構造が崩れ、吸着材としての機能が低下することが指摘されており、耐久性が課題となっている。

【0054】

例えば、図 5 に示す多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブの A F I 型 (フレームワーク密度 = 1 7 . 5 T / 1 , 0 0 0 Å³) ゼオライトである A L P O - 5 の吸着等温線 (C o l l o i d P o l y m S c i 2 7 7 , p 8 3 ~ 8 8 (1 9 9 9) , F i g . 1 (吸着温度 3 0 ° C) より引用) の吸着等温線によると、A L P O - 5 は相対蒸気圧 0 . 2 5 ~ 0 . 4 0 の範囲で吸着量が急激に上昇し、相対蒸気圧 0 . 0 5 ~ 0 . 3 の範囲で吸脱着させることは可能であるが、相対蒸気圧 0 . 1 5 ~ 0 . 3 0 の範囲での吸着量変化は 0 . 1 4 g / g であった。

【0055】

吸着ヒートポンプに適した吸着材として知られているシリカゲル A 型 (富士シリシア化学 (株)) を吸着等温線測定装置 (ベルソープ 1 8 : 日本ベル (株)) により測定した、吸着温度 2 5 ° C の水蒸気の吸着等温線を図 6 に示す。なお、この測定は図 1 の S A P O - 3 4 と同じ条件で行った。図 6 のシリカゲル A 型の吸着等温線によると、シリカゲル A 型は、相対水蒸気圧 0 ~ 0 . 7 の範囲で相対水蒸気圧とほぼ比例した吸着量が得られる。しかし、メソポーラスモレキュラーシーブや多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブと同じ相対蒸気圧 0 . 1 5 ~ 0 . 3 0 の範囲では A 型シリカゲルは 0 . 0 8 g / g しか吸着量が変わらない。シリカゲルを吸着材として使用した吸着ヒートポンプが商品化されているが、この吸着量差が小さいことが原因で装置が大きくならざるを得ない。

【0056】

本発明の、骨格構造にアルミニウム、リンおよびケイ素を含み、²⁹S i - M A S - N M R スペクトルにおいて - 8 9 p p m のピークが最大であるゼオライトを

含有することを特徴とする水蒸気吸着材によれば、吸着材の吸脱着による水分吸着量の差が大きく、低温度で吸着材の再生（脱着）が可能になるため、従来に比べて低温の熱源を利用して、効率よく吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を駆動することができる。すなわち、本発明の吸着材によれば、100℃以下の比較的低温の熱源で駆動する吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 SAPO-34、ZYT-6のゼオライトの水蒸気吸着等温線である。

【図2】 ZYT-6の²⁹Si-MAS-NMRスペクトル測定チャートである。

【図3】 SAPO-34の²⁹Si-MAS-NMRスペクトル測定チャートである。

【図4】 本発明の吸着ヒートポンプの一例の概念図である。

【図5】 ALPO-5の水蒸気吸着等温線である。

【図6】 A型シリカゲルの水蒸気吸着等温線である。

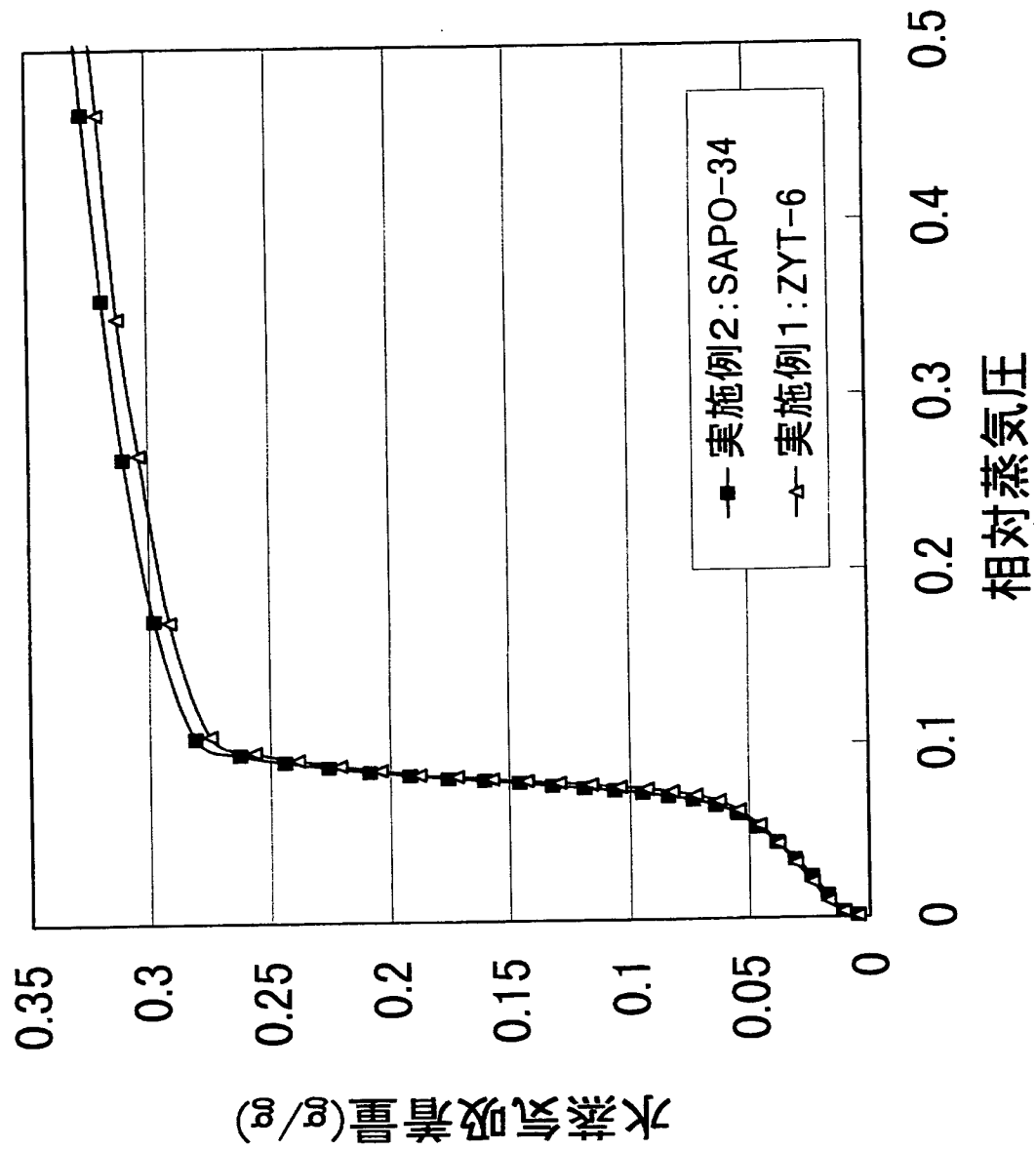
【符号の説明】

- 1 吸着塔
- 2 吸着塔
- 3 吸着質配管
- 4 蒸発器
- 5 凝縮器
- 11 熱媒配管
- 111 冷却水入口
- 112 冷却水出口
- 113 温水入口
- 114 温水出口
- 115 切り替えバルブ
- 116 切り替えバルブ
- 21 熱媒配管

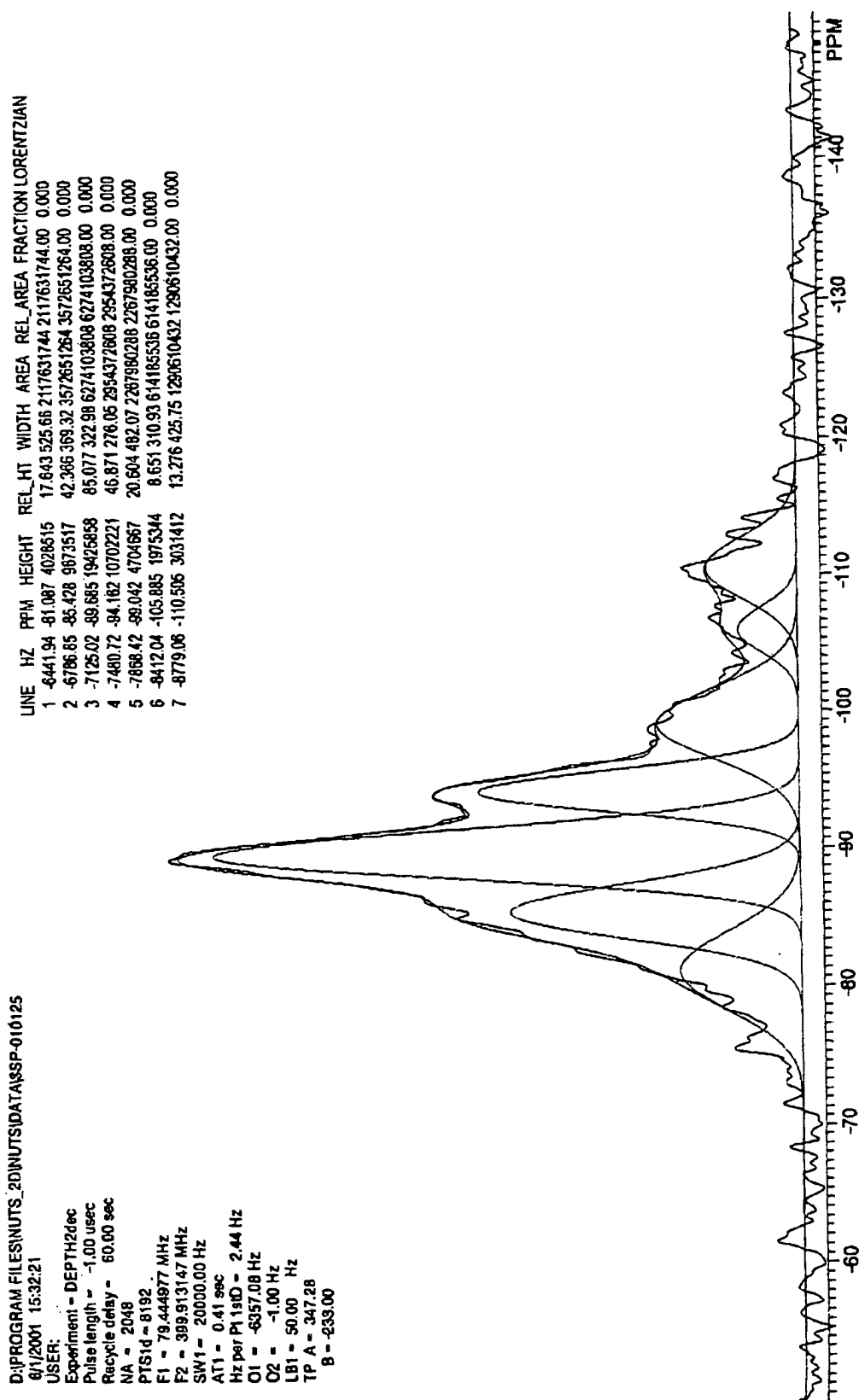
- 2 1 1 冷却水入口
- 2 1 2 冷却水出口
- 2 1 3 温水入口
- 2 1 4 温水出口
- 2 1 5 切り替えバルブ
- 2 1 6 切り替えバルブ
- 3 0 吸着質配管
- 3 1 制御バルブ
- 3 2 制御バルブ
- 3 3 制御バルブ
- 3 4 制御バルブ
- 3 0 0 室内機
- 3 0 1 ポンプ
- 4 1 冷水配管（入口）
- 4 2 冷水配管（出口）
- 5 1 冷却水配管（入口）
- 5 2 冷却水配管（出口）

【書類名】 図面

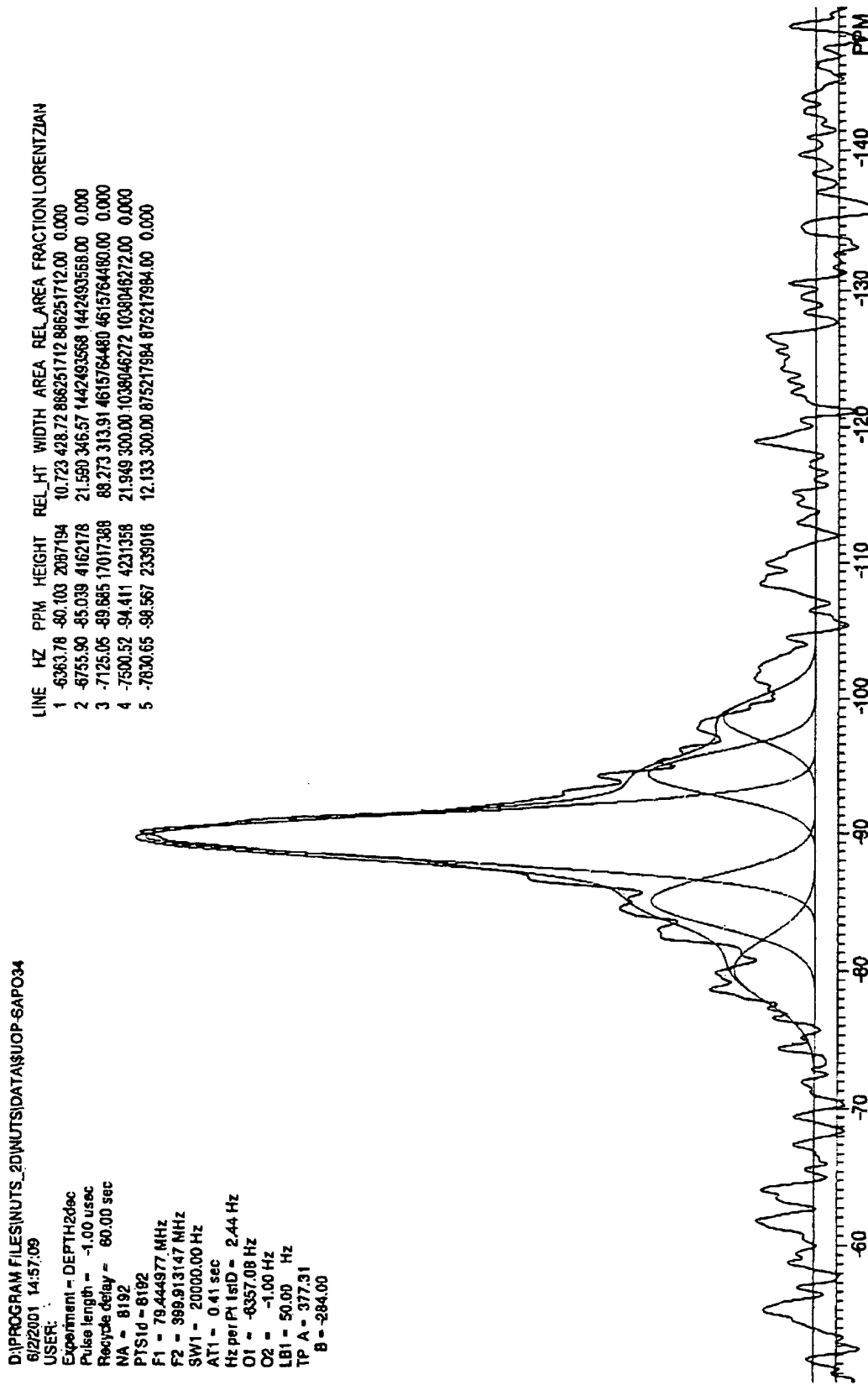
【図 1】



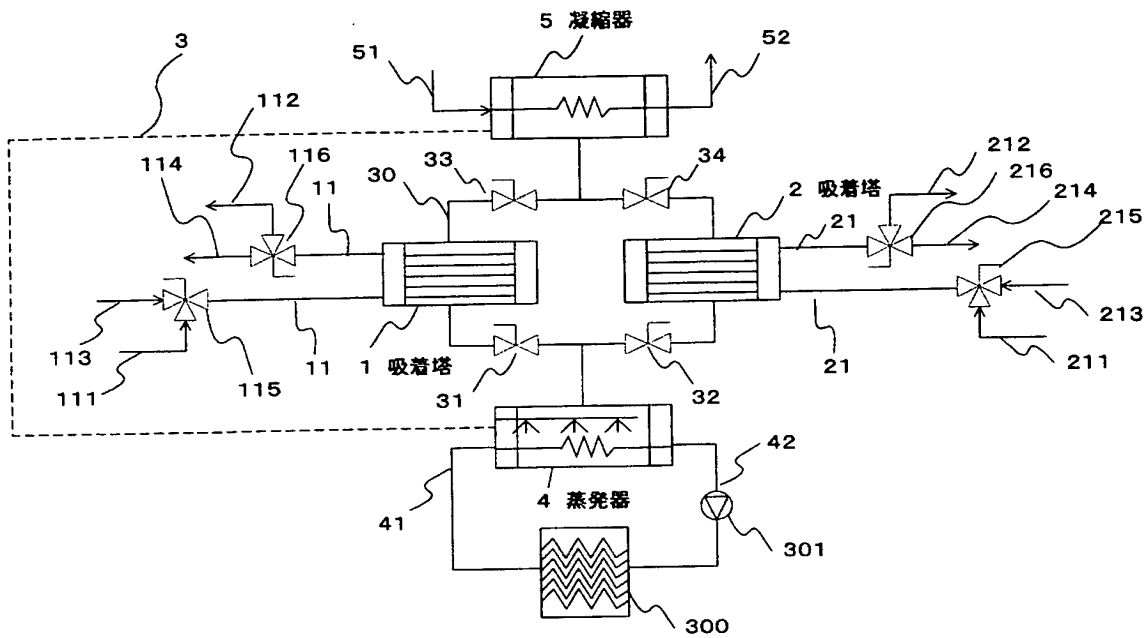
【図 2】



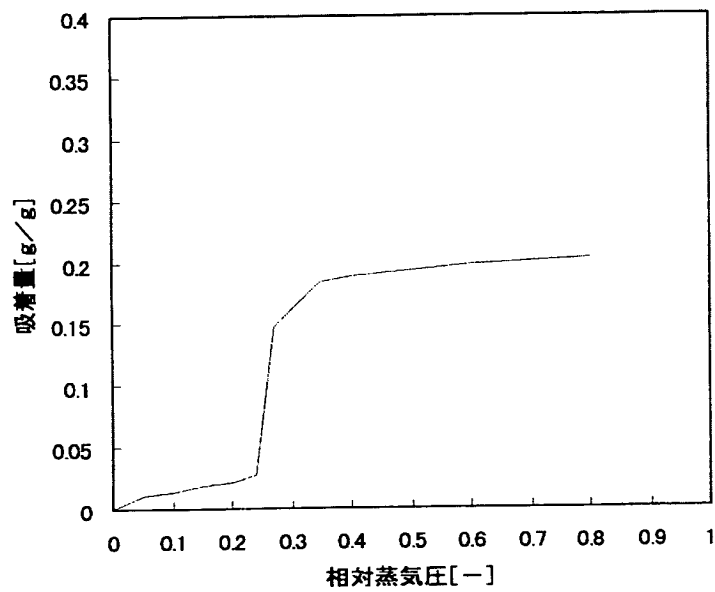
【図 3】



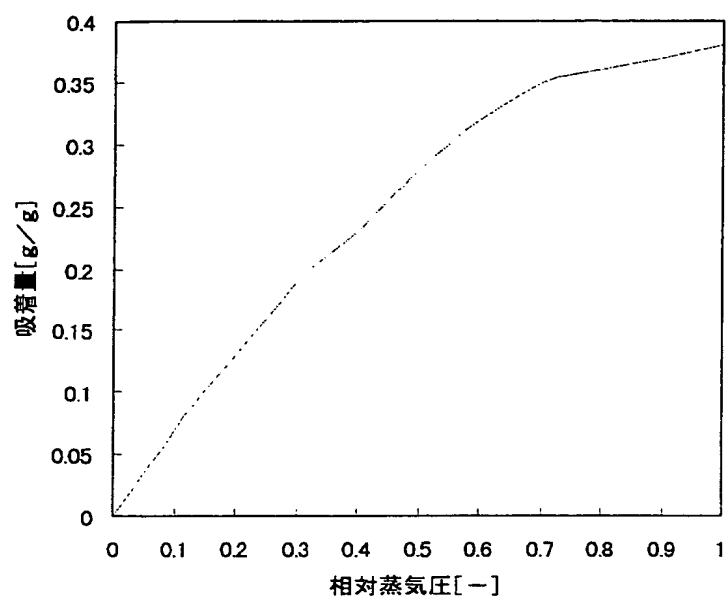
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸着質を低相対蒸気圧域で吸脱着しうる吸着材、および該吸着材を用いた効率の良い吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を提供する。

【解決手段】 水蒸気吸着材であって、骨格構造にアルミニウム、リンおよびケイ素を含み、 ^{29}Si -MAS-NMRスペクトルにおいて -89 ppm のピークが最大であるゼオライトを含有することを特徴とする水蒸気吸着材。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 1 9 1 8 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社